

# BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-233288

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup> 識別記号

H 0 5 B 33/22

B 3 2 B 7/02

H 0 5 B 33/28

// C 0 9 K 11/08

1 0 4

F I

H 0 5 B 33/22

B 3 2 B 7/02

H 0 5 B 33/28

C 0 9 K 11/08

1 0 4

Z

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願平9-384539

(22) 出願日 平成9年(1997)12月18日

(31) 優先権主張番号 特願平8-354937

(32) 優先日 平8(1996)12月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 鬼塚 理

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 中谷 賢司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 ホール注入電極、特にスズおよび／または亜鉛ドーパ酸化インジウム透明電極と、ホール注入輸送性化合物を有する層、特にテトラアリーレンジアミン誘導体を有する層とを用いた有機EL素子において、これらの密着性を改善し、かつ耐熱性を良好し、長寿命化を図ることができ、しかも、駆動後の電荷(電子)のチャージ現象を防止し、異常発光を防止可能な有機EL素子を提供する。

【解決手段】 ホール注入電極とホール注入輸送性化合物を含有する層との間に、厚さ15nm以下のキノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層を有する有機EL素子とした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極とホール注入輸送性化合物を含有する層との間に、厚さ15nm以下のキノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層を有する有機EL素子。

【請求項2】 前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層は、膜厚5nm以下である請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記ホール注入電極は、透明電極である請求項1または2の有機EL素子。

【請求項4】 前記透明電極は、スズおよび／または亜鉛ドーパ酸化インジウム電極である請求項3の有機EL素子。

【請求項5】 前記ホール注入輸送性化合物は、テトラアリーレンジアミン誘導体である請求項1～4のいずれかの有機EL素子。

【請求項6】 前記ホール注入輸送性化合物を含有する層は、ホール注入性および／またはホール輸送性を有する層であり、この層の前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層と反対側に発光層を有する請求項1～5のいずれかの有機EL素子。

【請求項7】 前記発光層は、キノリノラト金属錯体を含有する請求項6の有機EL素子。

【請求項8】 前記ホール注入輸送性化合物を含有する層は、さらに電子注入輸送性化合物を含有する混合層であり、この層の前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層と反対側に電子注入輸送性化合物を含有する電子注入および／または電子輸送性の層を有する請求項1～5のいずれかの有機EL素子。

【請求項9】 前記電子注入輸送性化合物は、キノリノラト金属錯体である請求項8の有機EL素子。

【請求項10】 前記キノリノラト金属錯体は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムである請求項1～9のいずれかの有機EL素子。

【請求項11】 少なくとも発光層とホール注入電極との間にホール注入性および／またはホール輸送性を有する層と、発光層と電子注入電極との間に電子中性および／または輸送性を有する層を有する請求項1～10のいずれかの有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機EL(電界発光)素子に関し、詳しくは、有機化合物からなる薄膜に電界を印加して光を放出する素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、電子注入電極とホール注入電極とで挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子およびホールを注入して再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・燐光)

を利用して発光する素子である。

【0003】有機EL素子の特徴は、10V前後の電圧で数100から数10000cd/m<sup>2</sup>ときわめて高い輝度の面発光が可能であり、また蛍光物質の種類を選択することにより青色から赤色までの発光が可能なことである。

【0004】ところで、有機EL素子として、ホール注入電極にスズドーパ酸化インジウム(ITO)透明電極を使用し、ホール注入輸送層等用のホール注入輸送性化合物にテトラアリーレンジアミン誘導体を使用した構成のものが知られている(特開昭63-295695号等)。

【0005】しかしITO透明電極上に直接例えばN, N, N', N'-テトラキス(-m-ビフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンのようなテトラアリーレンジアミン誘導体の層を形成した場合にテトラアリーレンジアミン誘導体の結晶化や層の剝離によって発光寿命が十分でないという問題がある。

【0006】このような問題に対処するために、ITO透明電極とテトラアリーレンジアミン誘導体を含有する層との間に、ホール注入輸送性化合物でもある4,

4', 4"-トリス(-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(MTDATA)を含有する層を設け、ホール注入効果を得るとともに、両層の密着性を改善することが行われている(特開平4-308688号等)。

【0007】しかしながら、4, 4', 4"-トリス(-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミンはガラス転移温度が80℃程度であり、耐熱性が不十分である。有機EL素子は、実用上、高い電界強度下において使用されるものであって発熱からは逃れられないものであるため、4, 4', 4"-トリス(-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミンの耐熱性の悪さは深刻であり、これに起因して発光寿命が十分でないという問題が生じる。

【0008】また、有機EL素子はその構造上ダイオード特性を示す。このため、駆動電圧を印加しなくなった後、ホール注入電極側等を接地電位としても有機層中等に電子やホールが残存する場合がある。例えばマトリクス駆動するディスプレイにおいて、このようにチャージアップされた状態が生じると、ディスプレイ駆動中に、駆動する画素でないにも関わらず発光し、異常発光現象として表れてしまうことがある。

【0009】このような異常発光現象を防止するため、駆動電圧を印加しなくなった後に有機EL素子のホール注入電極側に負電圧を印加し、チャージされた電子やホールを引き抜く試みもなされている。

【0010】しかし、有機EL素子を駆動停止する度にこのような作業を行うのは煩雑であり、負電圧を印加す

るための回路を必要とし、駆動回路全体としての回路構成や制御が極めて複雑なものになってしまう。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ホール注入電極、特にスズおよび／または亜鉛ドーパ酸化インジウム透明電極と、ホール注入輸送性化合物、特にテトラアリーレンジアミン誘導体を有する層とを用いた有機EL素子において、密着性を改善し、かつ耐熱性を良好し、長寿命化を図ることができる有機EL素子を提供することである。

【0012】また、駆動後の電荷（電子）のチャージ現象を防止し、異常発光を防止可能な有機EL素子を提供することである。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】下記目的は、下記の本発明により達成される。

(1) ホール注入電極とホール注入輸送性化合物を含有する層との間に、厚さ15nm以下のキノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層を有する有機EL素子。

(2) 前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層は、膜厚5nm以下である上記(1)の有機EL素子。

(3) 前記ホール注入電極は、透明電極である上記

(1)または(2)の有機EL素子。

(4) 前記透明電極は、スズおよび／または亜鉛ドーパ酸化インジウム電極である上記(3)の有機EL素子。

(5) 前記ホール注入輸送性化合物は、テトラアリーレンジアミン誘導体である上記(1)～(4)のいずれかの有機EL素子。

(6) 前記ホール注入輸送性化合物を含有する層は、ホール注入性および／またはホール輸送性を有する層であり、この層の前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層と反対側に発光層を有する上記(1)～

(5)のいずれかの有機EL素子。

(7) 前記発光層は、キノリノラト金属錯体を含有する上記(6)の有機EL素子。

(8) 前記ホール注入輸送性化合物を含有する層は、さらに電子注入輸送性化合物を含有する混合層であり、この層の前記キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層と反対側に電子注入輸送性化合物を含有する電子注入および／または電子輸送性の層を有する上記(1)～(5)のいずれかの有機EL素子。

(9) 前記電子注入輸送性化合物は、キノリノラト金属錯体である上記(8)の有機EL素子。

(10) 前記キノリノラト金属錯体は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムである上記(1)～(9)のいずれかの有機EL素子。

(11) 少なくとも発光層とホール注入電極との間にホール注入性および／またはホール輸送性を有する層

と、発光層と電子注入電極との間に電子中性および／または輸送性を有する層を有する上記(1)～(10)のいずれかの有機EL素子。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明では、好ましくはテトラアリーレンジアミン誘導体のようなホール注入輸送性化合物を含有する層を、好ましくはスズおよび／または亜鉛ドーパ酸化インジウム(ITO、IZO)透明電極のようなホール注入電極上に設ける場合、これらの間に厚さ15nm以下のキノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層を介在させている。このため、ホール注入輸送性化合物を含有する層とホール注入電極との密着性が向上し、耐熱性が良好化するので発光寿命が長くなる。また、有機層等に蓄積された電子やホールをホール注入電極側から放出することができ、異常発光を防止できる。キノリノラト金属錯体を含有する層の厚さを15nm(150Å)以下とするのは、この層の厚さが15nmをこえると、キノリノラト金属錯体が電子注入輸送性化合物であるため、ホールの注入を阻害し、有機EL素子の発光機能が阻害されてしまうからである。また、キノリノラト金属錯体の含有量を50wt%以上とするのは、50wt%未満では耐熱性が十分得られないからである。

【0015】このように、本発明は、キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有させ、かつ層の厚さを15nm以下とすることによって、キノリノラト金属錯体を含有する層中をトンネル効果により電流が流れるようにしたものであり、こうすることによって耐熱性に優れたキノリノラト金属錯体を密着性改善に用いることができる。

【0016】また、キノリノラト金属錯体を50wt%以上含有する層を、ホール注入電極上に設けることにより異常発光を防止することができる。これは、有機層中に蓄積された電子やホールを、ホール注入電極側から排出することができるためであると考えられる。すなわち、ホール注入輸送性化合物を有する層と、ホール注入電極との間に電子注入輸送性化合物を含有する層を設けることで、特別な回路により負電圧を印加することなくチャージされた電子、ホールを速やかに排出することができる。

【0017】このようなことからキノリノラト金属錯体を含有する層の厚さは15nm以下、好ましくは1～12nmであることが好ましい。またキノリノラト金属錯体の含有量は50wt%以上、通常50～100wt%である。このなかで、キノリノラト金属錯体のみを含有させるときの層の厚さは10nm以下、さらには3～7nmであることが好ましく、他の化合物と併用するとき、特にキノリノラト金属錯体の含有量が50～90wt%程度のときは5～12nmであることが好ましい。

【0018】また、キノリノラト金属錯体を含有する層は、特に異常発光現象の抑制のために用いる場合、その

膜厚は5nm以下、より好ましくは2~4nmとすることが好ましい。チャージされた電子、ホール放出のためには5nm程度以下の膜厚を有すれば十分である。また、膜厚をこの程度に抑えることにより、ホール注入・輸送機能をさらに良好にすることができる。この場合のキノリノラト金属錯体の含有量は、好ましくは70~100wt%、より好ましくは70~80wt%である。

【0019】本発明に用いられるキノリノラト金属錯体としては、8-キノリノールないしその誘導体を配位子とするキノリノラト金属錯体、特にアルミニウム錯体が好ましい。このときの8-キノリノールの誘導体は、8-キノリノールにハロゲン原子やアルキル基等が置換したもの、ベンゼン環が縮合したものなどである。このようなキノリノラト金属錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げることができる。

【0020】具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ{f}-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]、等がある。

【0021】また、8-キノリノールないしその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、

ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(II)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0022】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)等であっても

よい。

【0023】これらのなかでも、本発明では、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを用いることが好ましい。

【0024】キノリノラト金属錯体は1種のみ用いても2種以上を併用してもよい。

【0025】キノリノラト金属錯体を含有する層には、前にも述べたように、キノリノラト金属錯体のみを含有させてよいが、他の化合物を併用してもよく、併用が好ましいものとしては、ホール注入促進という観点等から、ホール注入輸送性化合物がある。ホール注入輸送性化合物としては特に制限はなく、後述のいずれのものをも用いることができる。

【0026】本発明に用いられるホール注入電極としては、有機EL素子を面発光させるためには、少なくとも一方の電極が透明ないし半透明である必要があり、後述のように電子注入電極の材料には制限があるので、好ましくは発光光の透過率が80%以上となるようにホール注入電極の材料および厚さを決定することが好ましく、ホール注入電極はこのような透明電極であることが好ましい。具体的には、例えば、スズドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(IZO)、 $\text{SnO}_2$ 、ドーバントをドーブしたポリピロールなどをホール注入電極に用いることが好ましい。また、ホール注入電極の厚さは10～500nm程度とすることが好ましい。また、素子の信頼性を向上させるために駆動電圧が低いことが必要である。

【0027】好ましいものとしては、ITO、IZO等が挙げられ、これらの混合物であってもよい。ITO、IZOにおける酸化物組成は化学量論組成から多少偏奇したものであってもよく、ITOにおいては $\text{InO}_{1-2} \cdot \text{SnO}_{0.8-1.2}$ で示される組成、IZOにおいては $\text{InO}_{1-2} \cdot \text{ZnO}_{0.8-1.2}$ で示される組成をとることができる。また、ITOにおける酸化スズの割合、IZOにおける酸化亜鉛の割合は12～32mol%であることが好ましい。

【0028】あるいはまた、ITOでは、通常 $\text{In}_2\text{O}_3$

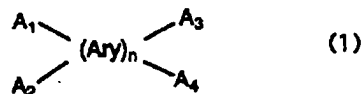
と $\text{SnO}_2$ とを化学量論組成で含有するが、酸素量は多少これから偏倚していてもよい。 $\text{In}_2\text{O}_3$ に対し $\text{SnO}_2$ の混合比は、1～20wt%が好ましく、さらには5～12wt%が好ましい。 $\text{In}_2\text{O}_3$ に対し $\text{ZnO}_2$ の混合比は、12～32wt%が好ましい。

【0029】本発明においてキノリノラト金属錯体を含有する層を設けたホール注入電極上に設けられる層に含有させるホール注入輸送性化合物としては、下記式

(1)で表されるテトラアリーレンジアミン誘導体(TPD誘導体)が好ましい。

【0030】

【化1】



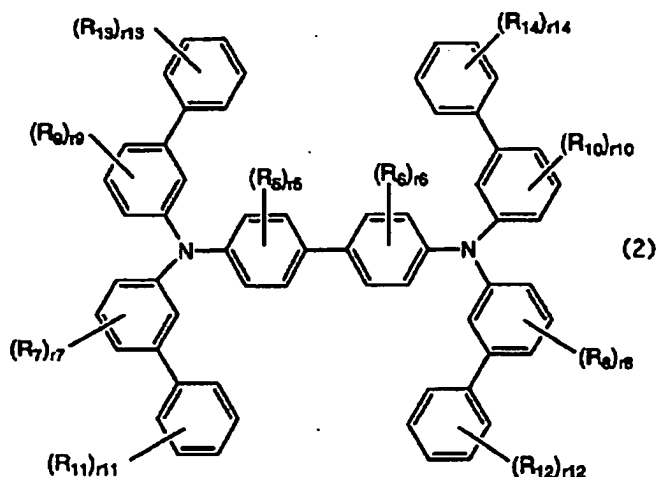
【0031】式(1)中、Aryはアリーレン基を表し、nは1～4の整数であり、 $A_1 \sim A_4$ は各々同一でも異なるものであってもよく、アリアル基を表す。Aryで表されるアリーレン基、 $A_1 \sim A_4$ で表されるアリアル基はさらにアルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、ハロゲン原子のような置換基を有していてもよい。Aryとしてはフェニレン基、 $A_1 \sim A_4$ としてはフェニル基が好ましい。

【0032】テトラアリーレンジアミン誘導体の具体例としては、特開昭63-295695号、特開平2-191694号、特開平3-792号、特開平5-234681号、特開平5-239455号、特開平5-299174号、特開平7-126225号、特開平7-126226号、特開平8-100172号、EP0650955A1(対応特願平7-43564号)等に記載の化合物が挙げられる。

【0033】なかでもテトラアリーレンジアミン誘導体としては下記式(2)～(5)で表される化合物が好ましい。

【0034】

【化2】

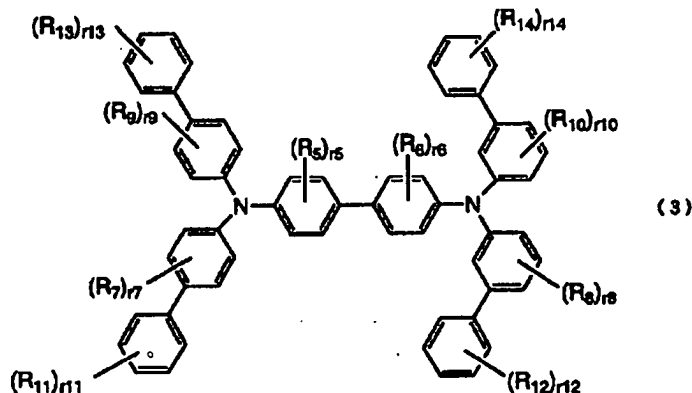


【0035】式(2)において、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  および  $R_{10}$  は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r_7$ 、 $r_8$ 、 $r_9$  および  $r_{10}$  は、それぞれ0~4の整数である。 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  および  $R_{14}$  は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一

でも異なるものであってもよい。 $r_{11}$ 、 $r_{12}$ 、 $r_{13}$  および  $r_{14}$  は、それぞれ0~5の整数である。 $R_5$  および  $R_6$  は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r_5$  および  $r_6$  は、それぞれ0~4の整数である。

【0036】

【化3】

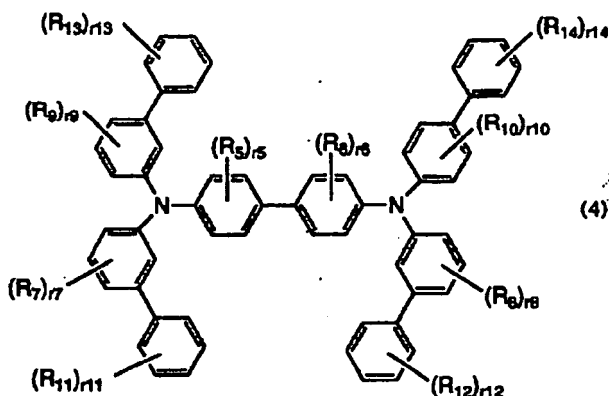


【0037】式(3)において、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  および  $R_{10}$  は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r_7$ 、 $r_8$ 、 $r_9$  および  $r_{10}$  は、それぞれ0~4の整数である。 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  および  $R_{14}$  は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一

でも異なるものであってもよい。 $r_{11}$ 、 $r_{12}$ 、 $r_{13}$  および  $r_{14}$  はそれぞれ0~5の整数である。 $R_5$  および  $R_6$  は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r_5$  および  $r_6$  は、それぞれ0~4の整数である。

【0038】

【化4】

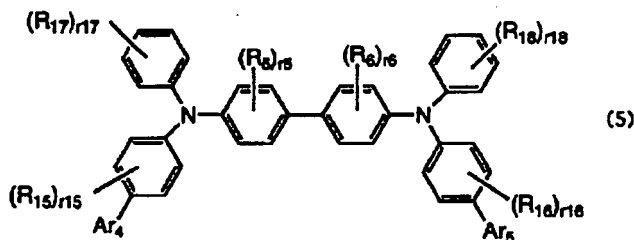


【0039】式(4)において、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  および  $R_{10}$  は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r_7$ 、 $r_8$ 、 $r_9$  および  $r_{10}$  は、それぞれ0~4の整数である。 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$  および  $R_{14}$  は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一

でも異なるものであってもよい。 $r_{11}$ 、 $r_{12}$ 、 $r_{13}$  および  $r_{14}$  はそれぞれ0~5の整数である。 $R_6$  および  $R_5$  は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r_5$  および  $r_6$  は、それぞれ0~4の整数である。

【0040】

【化5】



【0041】式(5)において、 $Ar_4$  および  $Ar_5$  は、それぞれジアリールアミノアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $R_{15}$  および  $R_{16}$  は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r_{15}$  および  $r_{16}$  は、それぞれ0~4の整数である。 $R_{17}$  および  $R_{18}$  は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r_{17}$  および  $r_{18}$  は、それぞれ0~5の整数である。 $R_5$  および  $R_6$  は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r_5$  および  $r_6$  は、それぞれ0~4の整数である。

【0042】式(2)~(4)について、さらに説明すると、式(2)~(4)の各々において、 $R_{11}$ ~ $R_{14}$  は、それぞれアリール基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。

【0043】 $R_{11}$ ~ $R_{14}$  で表されるアリール基としては、単環もしくは多環のものであってもよく、縮合環や環集合も含まれる。総炭素数は6~20のものが好ましく、置換基を有していてもよい。この場合の置換基とし

ては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0044】 $R_{11}$ ~ $R_{14}$  で表されるアリール基の具体例としては、フェニル基、(o-, m-, p-)トリル基、ピレニル基、ペリレニル基、コロネニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、フェニルアントリル基、トリルアントリル基等が挙げられ、特にフェニル基が好ましく、アリール基、特にフェニル基の結合位置は3位(Nの結合位置に対してメタ位)または4位(Nの結合位置に対してパラ位)であることが好ましい。

【0045】 $R_{11}$ ~ $R_{14}$  で表されるアルキル基としては、直鎖状でも分岐を有するものであってもよく、炭素数1~10のものが好ましく、置換基を有していてもよい。この場合の置換基としてはアリール基と同様のものが挙げられる。

【0046】 $R_{11}$ ~ $R_{14}$  で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、(n-, i-)プロピル基、(n-, i-, s-, t-)ブチル基等が挙げられる。

【0047】 $R_{11}$ ~ $R_{14}$  で表されるアルコキシ基としては、アルキル部分の炭素数1~6のものが好ましく、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられる。アルコキシ基はさらに置換されていてもよい。

【0048】 $R_{11} \sim R_{14}$ で表されるアリールオキシ基としては、フェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-(*t*-ブチル)フェノキシ基等が挙げられる。

【0049】 $R_{11} \sim R_{14}$ で表されるアミノ基としては、無置換でも置換基を有するものであってもよいが、置換基を有するものが好ましく、具体的にはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジビフェニルアミノ基、*N*-フェニル-*N*-トリルアミノ基、*N*-フェニル-*N*-ナフチルアミノ基、*N*-フェニル-*N*-ビフェニルアミノ基、*N*-フェニル-*N*-アントリルアミノ基、*N*-フェニル-*N*-ビレニルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ジアントリルアミノ基、ジビレニルアミノ基等が挙げられる。

【0050】 $R_{11} \sim R_{14}$ で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0051】 $r_{11} \sim r_{14}$ はそれぞれ0～5の整数であり、 $r_{11} \sim r_{14}$ は、式(2)～(4)のいずれにおいても0であることが好ましい。

【0052】なお、 $r_{11} \sim r_{14}$ が各々2以上の整数であるとき、各 $R_{11} \sim R_{14}$ 同士は同一でも異なるものであってもよい。

【0053】式(2)～(4)において、 $R_5$ 、 $R_6$ で表されるアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ハロゲン原子としては $R_{11} \sim R_{14}$ のところで挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0054】 $r_5$ 、 $r_6$ は、ともに0であることが好ましく、2つのアリールアミノ基を連結するビフェニレン基は無置換のものが好ましい。

【0055】式(2)～(4)において、 $R_7 \sim R_{10}$ はそれぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。これらの具体例としては $R_{11} \sim R_{14}$ のところで挙げたものと同様のものを挙げることができる。

【0056】 $r_7 \sim r_{10}$ はそれぞれ0～4の整数であり、 $r_7 \sim r_{10}$ は0であることが好ましい。

【0057】式(5)についてさらに説明すると、式(5)において、 $Ar_4$ および $Ar_5$ はそれぞれジアリールアミノアリール基を表し、これらはそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。ジアリールアミノアリール基としては、ジアリールアミノフェニル基が好まし

く、具体的にはジフェニルアミノフェニル基、ビス(ビフェニル)アミノフェニル基、ビフェニルフェニルアミノフェニル基、ジトリルアミノフェニル基、フェニルトリルアミノフェニル基、ナフチルフェニルアミノフェニル基、ジナフチルアミノフェニル基、フェニルビレニルアミノフェニル基等が挙げられる。

【0058】式(5)中の $R_{15}$ および $R_{16}$ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、 $R_{15}$ と $R_{16}$ とはそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。これらの具体例としては式(2)～(4)の $R_{11} \sim R_{14}$ のところで挙げたものと同様のものを挙げることができる。

【0059】 $r_{15}$ 、 $r_{16}$ は、0～4の整数であるが、 $r_{15}$ 、 $r_{16}$ は0であることが好ましい。

【0060】式(5)中の $R_{17}$ 、 $R_{18}$ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、 $R_{17}$ と $R_{18}$ とはそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。これらの具体例としては $R_{11} \sim R_{14}$ のところで挙げたものと同様のものを挙げることができる。

【0061】 $r_{17}$ 、 $r_{18}$ は、0～5の整数であるが、 $r_{17}$ 、 $r_{18}$ は0であることが好ましい。

【0062】なお、式(5)において、 $r_{15}$ 、 $r_{16}$ が2以上の整数であるとき、 $R_{15}$ 同士、 $R_{16}$ 同士は各々同一でも異なるものであってもよく、 $r_{17}$ 、 $r_{18}$ が2以上の整数であるとき、 $R_{17}$ 同士、 $R_{18}$ 同士、 $R_{19}$ 同士は各々同一でも異なるものであってもよい。

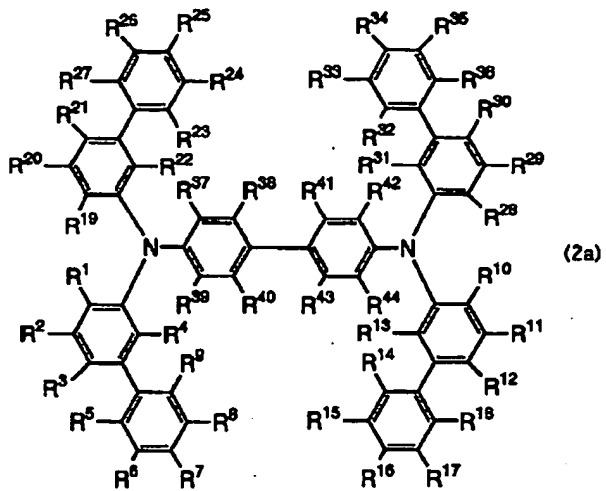
【0063】式(5)において、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $r_5$ および $r_6$ は式(2)～(4)のものと同義であり、 $r_5 = r_6 = 0$ であることが好ましい。

【0064】以下に、テトラアリーレンジアミン誘導体の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、具体例は一般式(2a)～(5a)で示し、これらの式中の $R^1$ 等の組合せで示している。この表示において、 $Ar_1 \sim Ar_6$ を除いて、すべてHのときはHで示しており、置換基が存在するときは置換基のみを示すものとし、他のものはHであることを意味している。

【0065】

【化6】





【0066】

【化7】

【0067】

【化8】

















化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{19} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{26}$	$R^{29} \sim R^{32}$	$R^{33} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{40}$
2-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H
2-2	H	$R^6=CH_3$	H	$R^{17}=CH_3$	H	$R^{20}=CH_3$	H	$R^{23}=CH_3$	H
2-3	H	$R^7=CH_3$	H	$R^{18}=CH_3$	H	$R^{21}=CH_3$	H	$R^{24}=CH_3$	H
2-4	H	$R^7=t-C_4H_9$	H	$R^{18}=t-C_4H_9$	H	$R^{21}=t-C_4H_9$	H	$R^{24}=t-C_4H_9$	H
2-5	H	$R^7=OCH_3$	H	$R^{18}=OCH_3$	H	$R^{21}=OCH_3$	H	$R^{24}=OCH_3$	H
2-6	H	$R^7=Ph$	H	$R^{18}=Ph$	H	$R^{21}=Ph$	H	$R^{24}=Ph$	H
2-7	H	$R^7=OCH_3$	H	$R^{18}=OCH_3$	H	$R^{21}=OCH_3$	H	$R^{24}=OCH_3$	H
2-8	H	$R^7=OPh$	H	$R^{18}=OPh$	H	$R^{21}=OPh$	H	$R^{24}=OPh$	H
2-9	H	$R^7=N(C_2H_5)_2$	H	$R^{18}=N(C_2H_5)_2$	H	$R^{21}=N(C_2H_5)_2$	H	$R^{24}=N(C_2H_5)_2$	H
2-10	H	$R^7=N(Ph)_2$	H	$R^{18}=N(Ph)_2$	H	$R^{21}=N(Ph)_2$	H	$R^{24}=N(Ph)_2$	H
2-11	H	$R^7=Cl$	H	$R^{18}=Cl$	H	$R^{21}=Cl$	H	$R^{24}=Cl$	H
2-12	$R^2=CH_3$	H	$R^{11}=CH_3$	H	$R^{20}=CH_3$	H	$R^{23}=CH_3$	H	H

【0068】

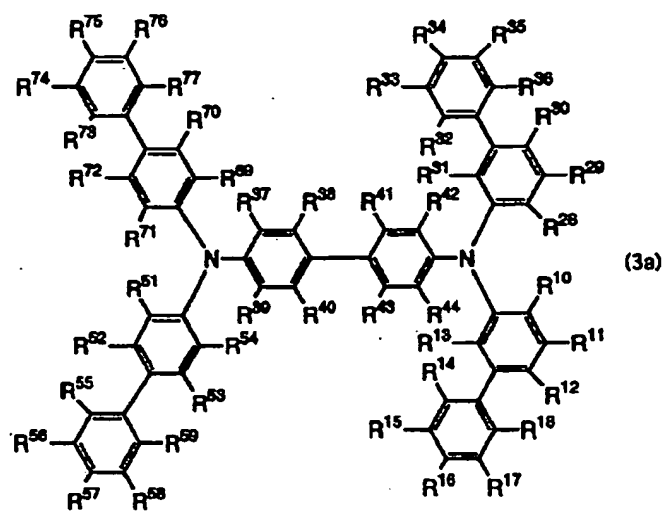
【化9】

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{19} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{44}$
2-13	$R^2 = OCH_3$	H	$R^{11} = OCH_3$	H	$R^{20} = OCH_3$	H	$R^{29} = OCH_3$	H	H
2-14	$R^2 = Ph$	H	$R^{11} = Ph$	H	$R^{20} = Ph$	H	$R^{29} = Ph$	H	H
2-15	$R^2 = OPh$	H	$R^{11} = OPh$	H	$R^{20} = OPh$	H	$R^{29} = OPh$	H	H
2-16	$R^2 = N(C_6H_5)_2$	H	$R^{11} = N(C_6H_5)_2$	H	$R^{20} = N(C_6H_5)_2$	H	$R^{29} = N(C_6H_5)_2$	H	H
2-17	$R^2 = Cl$	H	$R^{11} = Cl$	H	$R^{20} = Cl$	H	$R^{29} = Cl$	H	H
2-18	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{37} = R^{44} = CH_3$
2-19	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{37} = R^{44} = OCH_3$
2-20	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{37} = R^{44} = N(CH_3)_2$
2-21	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{37} = R^{44} = Cl$
2-22	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{37} = R^{44} = CH_3$
2-23	$R^2 = Ph$	$R^7 = Ph$	$R^{11} = Ph$	$R^{16} = Ph$	$R^{20} = Ph$	$R^{25} = Ph$	$R^{29} = Ph$	$R^{34} = Ph$	H
2-24	$R^2 = N(Ph)_2$	H	$R^{11} = Ph$	H	$R^{20} = Ph$	H	$R^{29} = Ph$	H	H
2-25	H	$R^6 = CH_3$	H	$R^{16} = CH_3$	H	$R^{25} = CH_3$	H	$R^{34} = CH_3$	H
2-26	H	$R^6 = R^8 = CH_3$	H	H	H	$R^{25} = R^{26} = CH_3$	H	H	H
2-27	H	$R^6 = R^8 = CH_3$	H	H	H	H	H	$R^{34} = R^{36} = CH_3$	H

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^6$	$R^{10} \sim R^{11}$	$R^{12} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{15}$	$R^{16} \sim R^{17}$	$R^{18} \sim R^{19}$	$R^{20} \sim R^{21}$	$R^{22} \sim R^{23}$	$R^{24} \sim R^{25}$
2-28	H	$R^5 = N(Ph)_2$	H	$R^{10} = N(Ph)_2$	$R^{12} = N(Ph)_2$	H	H	H	H	H
2-29	H	$R^5 = N(Ph)_2$	H	$R^{10} = N(Ph)_2$	$R^{12} = N(Ph)_2$	H	H	H	H	H
2-30	H	$R^5 = N(Ph)_2$	H	$R^{10} = N(Ph)_2$	$R^{12} = N(Ph)_2$	H	H	H	H	H
2-31	H	$R^5 = N(Ph)_2$	H	$R^{10} = N(Ph)_2$	$R^{12} = N(Ph)_2$	H	H	H	H	H
2-32	H	$R^5 = N(Ph)_2$	H	$R^{10} = N(Ph)_2$	$R^{12} = N(Ph)_2$	H	H	H	H	H
2-33	H	$R^5 = Ph$	H	$R^{10} = Ph$	$R^{12} = Ph$	H	H	H	H	H
2-34	H	$R^5 = N(Ph)_2$	H	$R^{10} = N(Ph)_2$	$R^{12} = N(Ph)_2$	H	H	H	H	H
2-35	H	$R^5 = N(Ph)_2$	H	$R^{10} = N(Ph)_2$	$R^{12} = N(Ph)_2$	H	H	H	H	H

化合物No.	R <sup>1</sup> ~R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup> ~R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup> ~R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup> ~R <sup>18</sup>	R <sup>19</sup> ~R <sup>22</sup>	R <sup>23</sup> ~R <sup>27</sup>	R <sup>28</sup> ~R <sup>31</sup>	R <sup>32</sup> ~R <sup>36</sup>	R <sup>37</sup> ~R <sup>44</sup>
2-36	H	R <sup>7</sup> =N(  ) <sub>2</sub>	H	R <sup>16</sup> =N(  ) <sub>2</sub>	H	H	H	H	H
2-37	H	R <sup>6</sup> =N(  ) <sub>2</sub>	H	R <sup>17</sup> =N(  ) <sub>2</sub>	H	H	H	H	H
2-38	H	R <sup>7</sup> =N(  )	H	R <sup>18</sup> =N(  )	H	H	H	H	H
2-39	H	R <sup>8</sup> =N(  )	H	R <sup>17</sup> =N(  )	H	H	H	H	H
2-40	H	R <sup>7</sup> =N(  )	H	R <sup>16</sup> =N(  )	H	H	H	H	H
2-41	H	R <sup>6</sup> =N(  )	H	R <sup>17</sup> =N(  )	H	H	H	H	H
2-42	H	R <sup>7</sup> =N(  )	H	R <sup>16</sup> =N(  )	H	H	H	H	H
2-43	H	R <sup>6</sup> =N(  )	H	R <sup>17</sup> =N(  )	H	H	H	H	H





化合物 No.	$R^{51} \sim R^{54}$	$R^{55} \sim R^{59}$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{60} \sim R^{72}$	$R^{73} \sim R^{77}$	$R^{80} \sim R^{81}$	$R^{82} \sim R^{86}$	$R^{87} \sim R^{88}$
3-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H
3-2	H	$R^{56} = CH_3$	H	$R^{17} = CH_3$	H	$R^{76} = CH_3$	H	$R^{86} = CH_3$	H
3-3	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{16} = CH_3$	H	$R^{75} = CH_3$	H	$R^{84} = CH_3$	H
3-4	H	$R^{58} = t-C_4H_9$	H	$R^{17} = t-C_4H_9$	H	$R^{76} = t-C_4H_9$	H	$R^{85} = t-C_4H_9$	H
3-5	H	$R^{59} = OCH_3$	H	$R^{17} = OCH_3$	H	$R^{76} = OCH_3$	H	$R^{86} = OCH_3$	H
3-6	H	$R^{58} = OCH_3$	H	$R^{17} = OCH_3$	H	$R^{76} = OCH_3$	H	$R^{85} = OCH_3$	H
3-7	H	$R^{59} = OPh$	H	$R^{17} = OPh$	H	$R^{76} = OPh$	H	$R^{86} = OPh$	H
3-8	H	$R^{59} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{17} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{76} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{86} = N(C_2H_5)_2$	H
3-9	H	$R^{59} = N(Ph)_2$	H	$R^{17} = N(Ph)_2$	H	$R^{76} = N(Ph)_2$	H	$R^{86} = N(Ph)_2$	H
3-10	H	$R^{58} = Cl$	H	$R^{17} = Cl$	H	$R^{76} = Cl$	H	$R^{86} = Cl$	H
3-11	H	$R^{57} = Ph$	H	$R^{16} = Ph$	H	$R^{75} = Ph$	H	$R^{84} = Ph$	H
3-12	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{16} = CH_3$	H	$R^{75} = CH_3$	H	$R^{85} = CH_3$	H
3-13	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{17} = CH_3$	H	$R^{76} = CH_3$	H	$R^{86} = CH_3$	H
3-14	H	H	$R^{11} = CH_3$	H	H	H	H	$R^{86} = CH_3$	H
3-15	H	H	$R^{11} = OCH_3$	H	H	H	H	$R^{86} = OCH_3$	H

【0073】

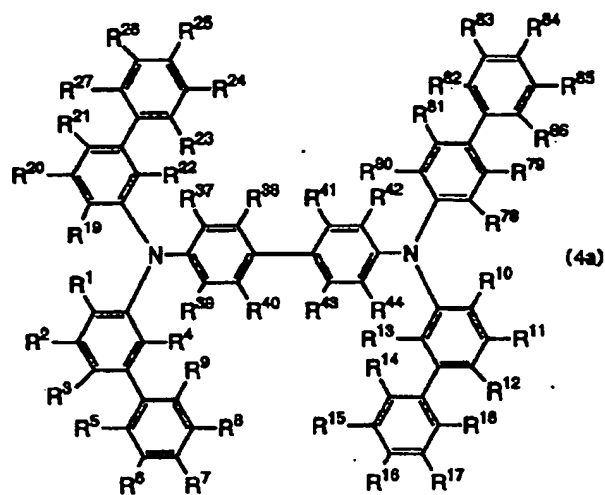
【化14】



化合物 No.	$R^{01} \sim R^{04}$	$R^{05} \sim R^{08}$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{09} \sim R^{12}$	$R^{17} \sim R^{20}$	$R^{21} \sim R^{24}$	$R^{25} \sim R^{28}$
3-16	H	H	$R^{11} = Ph$	H	H	H	$R^{22} = Ph$	H
3-17	H	H	$R^{11} = OPh$	H	H	H	$R^{22} = OPh$	H
3-18	H	H	$R^{11} = N(C_2H_5)_2$	H	H	H	$R^{22} = N(C_2H_5)_2$	H
3-19	H	H	$R^{11} = Cl$	H	H	H	$R^{22} = Cl$	H
3-20	H	H	H	H	H	H	H	$R^{25} = R^{21} = CH_3$
3-21	H	H	H	H	H	H	H	$R^{25} = R^{21} = OCH_3$
3-22	H	H	H	H	H	H	H	$R^{25} = R^{21} = N(CH_3)_2$
3-23	H	H	H	H	H	H	H	$R^{25} = R^{21} = Cl$
3-24	H	$R^{07} = N(Ph)_2$	H	H	H	$R^{20} = N(Ph)_2$	H	H
3-25	H	$R^{08} = N(Ph)_2$	H	H	H	$R^{19} = N(Ph)_2$	H	H
3-26	H	$R^{07} = N(OO)_2$	H	H	H	$R^{20} = N(OO)_2$	H	H
3-27	H	$R^{08} = N(OO)_2$	H	H	H	$R^{19} = N(OO)_2$	H	H
3-28	H	$R^{07} = N \left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H	H	H	$R^{20} = N \left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H	H
3-29	H	$R^{08} = N \left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H	H	H	$R^{19} = N \left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H	H

化合物 No.	$R^{61} \sim R^{64}$	$R^{65} \sim R^{68}$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{17}$	$R^{18} \sim R^{21}$	$R^{22} \sim R^{25}$	$R^{26} \sim R^{29}$	$R^{30} \sim R^{33}$	$R^{34} \sim R^{37}$	$R^{38} \sim R^{41}$	$R^{42} \sim R^{45}$	$R^{46} \sim R^{49}$	$R^{50} \sim R^{53}$	$R^{54} \sim R^{57}$	$R^{58} \sim R^{61}$	$R^{62} \sim R^{65}$	$R^{66} \sim R^{69}$	$R^{70} \sim R^{73}$	$R^{74} \sim R^{77}$	$R^{78} \sim R^{81}$	$R^{82} \sim R^{85}$	$R^{86} \sim R^{89}$	$R^{90} \sim R^{93}$	$R^{94} \sim R^{97}$	$R^{98} \sim R^{101}$	$R^{102} \sim R^{105}$	$R^{106} \sim R^{109}$	$R^{110} \sim R^{113}$	$R^{114} \sim R^{117}$	$R^{118} \sim R^{121}$	$R^{122} \sim R^{125}$	$R^{126} \sim R^{129}$	$R^{130} \sim R^{133}$	$R^{134} \sim R^{137}$	$R^{138} \sim R^{141}$	$R^{142} \sim R^{145}$	$R^{146} \sim R^{149}$	$R^{150} \sim R^{153}$	$R^{154} \sim R^{157}$	$R^{158} \sim R^{161}$	$R^{162} \sim R^{165}$	$R^{166} \sim R^{169}$	$R^{170} \sim R^{173}$	$R^{174} \sim R^{177}$	$R^{178} \sim R^{181}$	$R^{182} \sim R^{185}$	$R^{186} \sim R^{189}$	$R^{190} \sim R^{193}$	$R^{194} \sim R^{197}$	$R^{198} \sim R^{201}$	$R^{202} \sim R^{205}$	$R^{206} \sim R^{209}$	$R^{210} \sim R^{213}$	$R^{214} \sim R^{217}$	$R^{218} \sim R^{221}$	$R^{222} \sim R^{225}$	$R^{226} \sim R^{229}$	$R^{230} \sim R^{233}$	$R^{234} \sim R^{237}$	$R^{238} \sim R^{241}$	$R^{242} \sim R^{245}$	$R^{246} \sim R^{249}$	$R^{250} \sim R^{253}$	$R^{254} \sim R^{257}$	$R^{258} \sim R^{261}$	$R^{262} \sim R^{265}$	$R^{266} \sim R^{269}$	$R^{270} \sim R^{273}$	$R^{274} \sim R^{277}$	$R^{278} \sim R^{281}$	$R^{282} \sim R^{285}$	$R^{286} \sim R^{289}$	$R^{290} \sim R^{293}$	$R^{294} \sim R^{297}$	$R^{298} \sim R^{301}$	$R^{302} \sim R^{305}$	$R^{306} \sim R^{309}$	$R^{310} \sim R^{313}$	$R^{314} \sim R^{317}$	$R^{318} \sim R^{321}$	$R^{322} \sim R^{325}$	$R^{326} \sim R^{329}$	$R^{330} \sim R^{333}$	$R^{334} \sim R^{337}$	$R^{338} \sim R^{341}$	$R^{342} \sim R^{345}$	$R^{346} \sim R^{349}$	$R^{350} \sim R^{353}$	$R^{354} \sim R^{357}$	$R^{358} \sim R^{361}$	$R^{362} \sim R^{365}$	$R^{366} \sim R^{369}$	$R^{370} \sim R^{373}$	$R^{374} \sim R^{377}$	$R^{378} \sim R^{381}$	$R^{382} \sim R^{385}$	$R^{386} \sim R^{389}$	$R^{390} \sim R^{393}$	$R^{394} \sim R^{397}$	$R^{398} \sim R^{401}$	$R^{402} \sim R^{405}$	$R^{406} \sim R^{409}$	$R^{410} \sim R^{413}$	$R^{414} \sim R^{417}$	$R^{418} \sim R^{421}$	$R^{422} \sim R^{425}$	$R^{426} \sim R^{429}$	$R^{430} \sim R^{433}$	$R^{434} \sim R^{437}$	$R^{438} \sim R^{441}$	$R^{442} \sim R^{445}$	$R^{446} \sim R^{449}$	$R^{450} \sim R^{453}$	$R^{454} \sim R^{457}$	$R^{458} \sim R^{461}$	$R^{462} \sim R^{465}$	$R^{466} \sim R^{469}$	$R^{470} \sim R^{473}$	$R^{474} \sim R^{477}$	$R^{478} \sim R^{481}$	$R^{482} \sim R^{485}$	$R^{486} \sim R^{489}$	$R^{490} \sim R^{493}$	$R^{494} \sim R^{497}$	$R^{498} \sim R^{501}$	$R^{502} \sim R^{505}$	$R^{506} \sim R^{509}$	$R^{510} \sim R^{513}$	$R^{514} \sim R^{517}$	$R^{518} \sim R^{521}$	$R^{522} \sim R^{525}$	$R^{526} \sim R^{529}$	$R^{530} \sim R^{533}$	$R^{534} \sim R^{537}$	$R^{538} \sim R^{541}$	$R^{542} \sim R^{545}$	$R^{546} \sim R^{549}$	$R^{550} \sim R^{553}$	$R^{554} \sim R^{557}$	$R^{558} \sim R^{561}$	$R^{562} \sim R^{565}$	$R^{566} \sim R^{569}$	$R^{570} \sim R^{573}$	$R^{574} \sim R^{577}$	$R^{578} \sim R^{581}$	$R^{582} \sim R^{585}$	$R^{586} \sim R^{589}$	$R^{590} \sim R^{593}$	$R^{594} \sim R^{597}$	$R^{598} \sim R^{601}$	$R^{602} \sim R^{605}$	$R^{606} \sim R^{609}$	$R^{610} \sim R^{613}$	$R^{614} \sim R^{617}$	$R^{618} \sim R^{621}$	$R^{622} \sim R^{625}$	$R^{626} \sim R^{629}$	$R^{630} \sim R^{633}$	$R^{634} \sim R^{637}$	$R^{638} \sim R^{641}$	$R^{642} \sim R^{645}$	$R^{646} \sim R^{649}$	$R^{650} \sim R^{653}$	$R^{654} \sim R^{657}$	$R^{658} \sim R^{661}$	$R^{662} \sim R^{665}$	$R^{666} \sim R^{669}$	$R^{670} \sim R^{673}$	$R^{674} \sim R^{677}$	$R^{678} \sim R^{681}$	$R^{682} \sim R^{685}$	$R^{686} \sim R^{689}$	$R^{690} \sim R^{693}$	$R^{694} \sim R^{697}$	$R^{698} \sim R^{701}$	$R^{702} \sim R^{705}$	$R^{706} \sim R^{709}$	$R^{710} \sim R^{713}$	$R^{714} \sim R^{717}$	$R^{718} \sim R^{721}$	$R^{722} \sim R^{725}$	$R^{726} \sim R^{729}$	$R^{730} \sim R^{733}$	$R^{734} \sim R^{737}$	$R^{738} \sim R^{741}$	$R^{742} \sim R^{745}$	$R^{746} \sim R^{749}$	$R^{750} \sim R^{753}$	$R^{754} \sim R^{757}$	$R^{758} \sim R^{761}$	$R^{762} \sim R^{765}$	$R^{766} \sim R^{769}$	$R^{770} \sim R^{773}$	$R^{774} \sim R^{777}$	$R^{778} \sim R^{781}$	$R^{782} \sim R^{785}$	$R^{786} \sim R^{789}$	$R^{790} \sim R^{793}$	$R^{794} \sim R^{797}$	$R^{798} \sim R^{801}$	$R^{802} \sim R^{805}$	$R^{806} \sim R^{809}$	$R^{810} \sim R^{813}$	$R^{814} \sim R^{817}$	$R^{818} \sim R^{821}$	$R^{822} \sim R^{825}$	$R^{826} \sim R^{829}$	$R^{830} \sim R^{833}$	$R^{834} \sim R^{837}$	$R^{838} \sim R^{841}$	$R^{842} \sim R^{845}$	$R^{846} \sim R^{849}$	$R^{850} \sim R^{853}$	$R^{854} \sim R^{857}$	$R^{858} \sim R^{861}$	$R^{862} \sim R^{865}$	$R^{866} \sim R^{869}$	$R^{870} \sim R^{873}$	$R^{874} \sim R^{877}$	$R^{878} \sim R^{881}$	$R^{882} \sim R^{885}$	$R^{886} \sim R^{889}$	$R^{890} \sim R^{893}$	$R^{894} \sim R^{897}$	$R^{898} \sim R^{901}$	$R^{902} \sim R^{905}$	$R^{906} \sim R^{909}$	$R^{910} \sim R^{913}$	$R^{914} \sim R^{917}$	$R^{918} \sim R^{921}$	$R^{922} \sim R^{925}$	$R^{926} \sim R^{929}$	$R^{930} \sim R^{933}$	$R^{934} \sim R^{937}$	$R^{938} \sim R^{941}$	$R^{942} \sim R^{945}$	$R^{946} \sim R^{949}$	$R^{950} \sim R^{953}$	$R^{954} \sim R^{957}$	$R^{958} \sim R^{961}$	$R^{962} \sim R^{965}$	$R^{966} \sim R^{969}$	$R^{970} \sim R^{973}$	$R^{974} \sim R^{977}$	$R^{978} \sim R^{981}$	$R^{982} \sim R^{985}$	$R^{986} \sim R^{989}$	$R^{990} \sim R^{993}$	$R^{994} \sim R^{997}$	$R^{998} \sim R^{1001}$	$R^{1002} \sim R^{1005}$	$R^{1006} \sim R^{1009}$	$R^{1010} \sim R^{1013}$	$R^{1014} \sim R^{1017}$	$R^{1018} \sim R^{1021}$	$R^{1022} \sim R^{1025}$	$R^{1026} \sim R^{1029}$	$R^{1030} \sim R^{1033}$	$R^{1034} \sim R^{1037}$	$R^{1038} \sim R^{1041}$	$R^{1042} \sim R^{1045}$	$R^{1046} \sim R^{1049}$	$R^{1050} \sim R^{1053}$	$R^{1054} \sim R^{1057}$	$R^{1058} \sim R^{1061}$	$R^{1062} \sim R^{1065}$	$R^{1066} \sim R^{1069}$	$R^{1070} \sim R^{1073}$	$R^{1074} \sim R^{1077}$	$R^{1078} \sim R^{1081}$	$R^{1082} \sim R^{1085}$	$R^{1086} \sim R^{1089}$	$R^{1090} \sim R^{1093}$	$R^{1094} \sim R^{1097}$	$R^{1098} \sim R^{1101}$	$R^{1102} \sim R^{1105}$	$R^{1106} \sim R^{1109}$	$R^{1110} \sim R^{1113}$	$R^{1114} \sim R^{1117}$	$R^{1118} \sim R^{1121}$	$R^{1122} \sim R^{1125}$	$R^{1126} \sim R^{1129}$	$R^{1130} \sim R^{1133}$	$R^{1134} \sim R^{1137}$	$R^{1138} \sim R^{1141}$	$R^{1142} \sim R^{1145}$	$R^{1146} \sim R^{1149}$	$R^{1150} \sim R^{1153}$	$R^{1154} \sim R^{1157}$	$R^{1158} \sim R^{1161}$	$R^{1162} \sim R^{1165}$	$R^{1166} \sim R^{1169}$	$R^{1170} \sim R^{1173}$	$R^{1174} \sim R^{1177}$	$R^{1178} \sim R^{1181}$	$R^{1182} \sim R^{1185}$	$R^{1186} \sim R^{1189}$	$R^{1190} \sim R^{1193}$	$R^{1194} \sim R^{1197}$	$R^{1198} \sim R^{1201}$	$R^{1202} \sim R^{1205}$	$R^{1206} \sim R^{1209}$	$R^{1210} \sim R^{1213}$	$R^{1214} \sim R^{1217}$	$R^{1218} \sim R^{1221}$	$R^{1222} \sim R^{1225}$	$R^{1226} \sim R^{1229}$	$R^{1230} \sim R^{1233}$	$R^{1234} \sim R^{1237}$	$R^{1238} \sim R^{1241}$	$R^{1242} \sim R^{1245}$	$R^{1246} \sim R^{1249}$	$R^{1250} \sim R^{1253}$	$R^{1254} \sim R^{1257}$	$R^{1258} \sim R^{1261}$	$R^{1262} \sim R^{1265}$	$R^{1266} \sim R^{1269}$	$R^{1270} \sim R^{1273}$	$R^{1274} \sim R^{1277}$	$R^{1278} \sim R^{1281}$	$R^{1282} \sim R^{1285}$	$R^{1286} \sim R^{1289}$	$R^{1290} \sim R^{1293}$	$R^{1294} \sim R^{1297}$	$R^{1298} \sim R^{1301}$	$R^{1302} \sim R^{1305}$	$R^{1306} \sim R^{1309}$	$R^{1310} \sim R^{1313}$	$R^{1314} \sim R^{1317}$	$R^{1318} \sim R^{1321}$	$R^{1322} \sim R^{1325}$	$R^{1326} \sim R^{1329}$	$R^{1330} \sim R^{1333}$	$R^{1334} \sim R^{1337}$	$R^{1338} \sim R^{1341}$	$R^{1342} \sim R^{1345}$	$R^{1346} \sim R^{1349}$	$R^{1350} \sim R^{1353}$	$R^{1354} \sim R^{1357}$	$R^{1358} \sim R^{1361}$	$R^{1362} \sim R^{1365}$	$R^{1366} \sim R^{1369}$	$R^{1370} \sim R^{1373}$	$R^{1374} \sim R^{1377}$	$R^{1378} \sim R^{1381}$	$R^{1382} \sim R^{1385}$	$R^{1386} \sim R^{1389}$	$R^{1390} \sim R^{1393}$	$R^{1394} \sim R^{1397}$	$R^{1398} \sim R^{1401}$	$R^{1402} \sim R^{1405}$	$R^{1406} \sim R^{1409}$	$R^{1410} \sim R^{1413}$	$R^{1414} \sim R^{1417}$	$R^{1418} \sim R^{1421}$	$R^{1422} \sim R^{1425}$	$R^{1426} \sim R^{1429}$	$R^{1430} \sim R^{1433}$	$R^{1434} \sim R^{1437}$	$R^{1438} \sim R^{1441}$	$R^{1442} \sim R^{1445}$	$R^{1446} \sim R^{1449}$	$R^{1450} \sim R^{1453}$	$R^{1454} \sim R^{1457}$	$R^{1458} \sim R^{1461}$	$R^{1462} \sim R^{1465}$	$R^{1466} \sim R^{1469}$	$R^{1470} \sim R^{1473}$	$R^{1474} \sim R^{1477}$	$R^{1478} \sim R^{1481}$	$R^{1482} \sim R^{1485}$	$R^{1486} \sim R^{1489}$	$R^{1490} \sim R^{1493}$	$R^{1494} \sim R^{1497}$	$R^{1498} \sim R^{1501}$	$R^{1502} \sim R^{1505}$	$R^{1506} \sim R^{1509}$	$R^{1510} \sim R^{1513}$	$R^{1514} \sim R^{1517}$	$R^{1518} \sim R^{1521}$	$R^{1522} \sim R^{1525}$	$R^{1526} \sim R^{1529}$	$R^{1530} \sim R^{1533}$	$R^{1534} \sim R^{1537}$	$R^{1538} \sim R^{1541}$	$R^{1542} \sim R^{1545}$	$R^{1546} \sim R^{1549}$	$R^{1550} \sim R^{1553}$	$R^{1554} \sim R^{1557}$	$R^{1558} \sim R^{1561}$	$R^{1562} \sim R^{1565}$	$R^{1566} \sim R^{1569}$	$R^{1570} \sim R^{1573}$	$R^{1574} \sim R^{1577}$	$R^{1578} \sim R^{1581}$	$R^{1582} \sim R^{1585}$	$R^{1586} \sim R^{1589}$	$R^{1590} \sim R^{1593}$	$R^{1594} \sim R^{1597}$	$R^{1598} \sim R^{1601}$	$R^{1602} \sim R^{1605}$	$R^{1606} \sim R^{1609}$	$R^{1610} \sim R^{1613}$	$R^{1614} \sim R^{1617}$	$R^{1618} \sim R^{1621}$	$R^{1622} \sim R^{1625}$	$R^{1626} \sim R^{1629}$	$R^{1630} \sim R^{1633}$	$R^{1634} \sim R^{1637}$	$R^{1638} \sim R^{1641}$	$R^{1642} \sim R^{1645}$	$R^{1646} \sim R^{1649}$	$R^{1650} \sim R^{1653}$	$R^{1654} \sim R^{1657}$	$R^{1658} \sim R^{1661}$	$R^{1662} \sim R^{1665}$	$R^{1666} \sim R^{1669}$	$R^{1670} \sim R^{1673}$	$R^{1674} \sim R^{1677}$	$R^{1678} \sim R^{1681}$	$R^{1682} \sim R^{1685}$	$R^{1686} \sim R^{1689}$	$R^{1690} \sim R^{1693}$	$R^{1694} \sim R^{1697}$	$R^{1698} \sim R^{1701}$	$R^{1702} \sim R^{1705}$	$R^{1706} \sim R^{1709}$	$R^{1710} \sim R^{1713}$	$R^{1714} \sim R^{1717}$	$R^{1718} \sim R^{1721}$	$R^{1722} \sim R^{1725}$	$R^{1726} \sim R^{1729}$	$R^{1730} \sim R^{1733}$	$R^{1734} \sim R^{1737}$	$R^{1738} \sim R^{1741}$	$R^{1742} \sim R^{1745}$	$R^{1746} \sim R^{1749}$	$R^{1750} \sim R^{1753}$	$R^{1754} \sim R^{1757}$	$R^{1758} \sim R^{1761}$	$R^{1762} \sim R^{1765}$	$R^{1766} \sim R^{1769}$	$R^{1770} \sim R^{1773}$	$R^{1774} \sim R^{1777}$	$R^{1778} \sim R^{1781}$	$R^{1782} \sim R^{1785}$	$R^{1786} \sim R^{1789}$	$R^{1790} \sim R^{1793}$	$R^{1794} \sim R^{1797}$	$R^{1798} \sim R^{1801}$	$R^{1802} \sim R^{1805}$	$R^{1806} \sim R^{1809}$	$R^{1810} \sim R^{1813}$	$R^{1814} \sim R^{1817}$	$R^{1818} \sim R^{1821}$	$R^{1822} \sim R^{1825}$	$R^{1826} \sim R^{1829}$	$R^{1830} \sim R^{1833}$	$R^{1834} \sim R^{1837}$	$R^{1838} \sim R^{1841}$	$R^{1842} \sim R^{1845}$	$R^{1846} \sim R^{1849}$	$R^{1850} \sim R^{1853}$	$R^{1854} \sim R^{1857}$	$R^{1858} \sim R^{1861}$	$R^{1862} \sim R^{1865}$	$R^{1866} \sim R^{1869}$	$R^{1870} \sim R^{1873}$	$R^{1874} \sim R^{1877}$	$R^{1878} \sim R^{1881}$	$R^{1882} \sim R^{1885}$	$R^{1886} \sim R^{1889}$	$R^{1890} \sim R^{1893}$	$R^{1894} \sim R^{1897}$	$R^{1898} \sim R^{1901}$	$R^{1902} \sim R^{1905}$	$R^{1906} \sim R^{1909}$	$R^{1910} \sim R^{1913}$	$R^{1914} \sim R^{1917}$	$R^{1918} \sim R^{1921}$	$R^{1922} \sim R^{1925}$	$R^{1926} \sim R^{1929}$	$R^{1930} \sim R^{1933}$	$R^{1934} \sim R^{1937}$	$R^{1938} \sim R^{1941}$	$R^{1942} \sim R^{1945}$	$R^{1946} \sim R^{1949}$	$R^{1950} \sim R^{1953}$	$R^{1954} \sim R^{1957}$	$R^{1958} \sim R^{1961}$	$R^{1962} \sim R^{1965}$	$R^{1966} \sim R^{1969}$	$R^{1970} \sim R^{1973}$	$R^{1974} \sim R^{1977}$	$R^{1978} \sim R^{1981}$	$R^{1982} \sim R^{1985}$	$R^{1986} \sim R^{1989}$	$R^{1990} \sim R^{1993}$	$R^{1994} \sim R^{1997}$	$R^{1998} \sim R^{2001}$	$R^{2002} \sim R^{2005}$	$R^{2006} \sim R^{2009}$	$R^{2010} \sim R^{2013}$	$R^{2014} \sim R^{2017}$	$R^{2018} \sim R^{2021}$	$R^{2022} \sim R^{2025}$	$R^{2026} \sim R^{2029}$	$R^{2030} \sim R^{2033}$	$R^{2034} \sim R^{2037}$	$R^{2038} \sim R^{2041}$	$R^{2042} \sim R^{2045}$	$R^{2046} \sim R^{2049}$	$R^{2050} \sim R^{2053}$	$R^{2054} \sim R^{2057}$	$R^{2058} \sim R^{2061}$	$R^{2062} \sim R^{2065}$	$R^{2066} \sim R^{2069}$	$R^{2070} \sim R^{2073}$	$R^{2074} \sim R^{2077}$	$R^{2078} \sim R^{2081}$	$R^{2082} \sim R^{2085}$	$R^{2086} \sim R^{2089}$	$R^{2090} \sim R^{2093}$	$R^{2094} \sim R^{2097}$	$R^{2098} \sim R^{2101}$	$R^{2102} \sim R^{2105}$	$R^{2106} \sim R^{2109}$	$R^{2110} \sim R^{2113}$	$R^{2114} \sim R^{2117}$	$R^{2118} \sim R^{2121}$	$R^{2122} \sim R^{2125}$	$R^{2126} \sim R^{2129}$	$R^{2130} \sim R^{2133}$	$R^{2134} \sim R^{2137}$	$R^{2138} \sim R^{2141}$	$R^{2142} \sim R^{2145}$	$R^{2146} \sim R^{2149}$	$R^{2150} \sim R^{2153}$	$R^{2154} \sim R^{2157}$	$R^{2158} \sim R^{2161}$	$R^{2162} \sim R^{2165}$	$R^{2166} \sim R^{2169}$	$R^{2170} \sim R^{2173}$	$R^{2174} \sim R^{2177}$	$R^{2178} \sim R^{2181}$	$R^{2182} \sim R^{2185}$	$R^{2186} \sim R^{2189}$	$R^{2190} \sim R^{2193}$	$R^{2194} \sim R^{2197}$	$R^{2198} \sim R^{2201}$	$R^{2202} \sim R^{2205}$	$R^{2206} \sim R^{2209}$	$R^{2210} \sim R^{2213}$	$R^{2214} \sim R^{2217}$	$R^{2218} \sim R^{2221}$	$R^{2222} \sim R^{2225}$	$R^{2226} \sim R^{2229}$	$R^{$
------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	-----------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------	-------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	-------

化合物 No.	$R^{61} \sim R^{64}$	$R^{65} \sim R^{68}$	$R^{69} \sim R^{72}$	$R^{73} \sim R^{76}$	$R^{77} \sim R^{80}$	$R^{81} \sim R^{84}$
3-38	H	$R^{67} = CH_3$	H	$R^{75} = CH_3$	H	H
3-39	H	$R^{66} = CH_3$	H	$R^{74} = CH_3$	H	H
3-40	H	$R^{67} = OCH_3$	H	$R^{75} = OCH_3$	H	H
3-41	H	$R^{67} = N \left( \text{—} \bigcirc \text{—} \right)_2$	H	$R^{75} = N \left( \text{—} \bigcirc \text{—} \right)_2$	H	H
3-42	H	$R^{67} = N \left( \text{—} \bigcirc \text{—} \right)_2$	H	$R^{75} = N \left( \text{—} \bigcirc \text{—} \right)_2$	H	H
3-43	H	$R^{67} = N \left( \text{—} \bigcirc \text{—} \right)_2$	H	$R^{75} = N \left( \text{—} \bigcirc \text{—} \right)_2$	H	H
3-44	H	$R^{67} = N(CH_3)_2$	H	$R^{75} = N(CH_3)_2$	H	H
3-45	H	H	$R^{73} = Ph$	H	H	$R^{83} = Ph$



(4a)

【0077】

【化18】

[0078]

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{19} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{40}$
4-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H
4-2	H	$R^5 = CH_3$	H	$R^{17} = CH_3$	H	$R^{25} = CH_3$	H	$R^{32} = CH_3$	H
4-3	H	$R^5 = CH_3$	H	$R^{16} = CH_3$	H	$R^{25} = CH_3$	H	$R^{32} = CH_3$	H
4-4	H	$R^5 = t-C_4H_9$	H	$R^{17} = t-C_4H_9$	H	$R^{25} = t-C_4H_9$	H	$R^{32} = t-C_4H_9$	H
4-5	H	$R^5 = OCH_3$	H	$R^{17} = OCH_3$	H	$R^{25} = OCH_3$	H	$R^{32} = OCH_3$	H
4-6	H	$R^5 = \text{C}_6\text{H}_4-CH_3$	H	$R^{17} = \text{C}_6\text{H}_4-CH_3$	H	$R^{25} = \text{C}_6\text{H}_4-CH_3$	H	$R^{32} = \text{C}_6\text{H}_4-CH_3$	H
4-7	H	$R^5 = OPh$	H	$R^{17} = OPh$	H	$R^{25} = OPh$	H	$R^{32} = OPh$	H
4-8	H	$R^5 = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{17} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{25} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{32} = N(C_2H_5)_2$	H
4-9	H	$R^5 = N(Ph)_2$	H	$R^{17} = N(Ph)_2$	H	$R^{25} = N(Ph)_2$	H	$R^{32} = N(Ph)_2$	H
4-10	H	$R^5 = Cl$	H	$R^{17} = Cl$	H	$R^{25} = Cl$	H	$R^{32} = Cl$	H
4-11	H	$R^5 = Ph$	H	$R^{16} = Ph$	H	$R^{25} = Ph$	H	$R^{32} = Ph$	H

[化19]

[0079]

















[化20]

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{17}$	$R^{18} \sim R^{21}$	$R^{22} \sim R^{25}$	$R^{26} \sim R^{29}$	$R^{30} \sim R^{33}$	$R^{34} \sim R^{37}$
4-12	$R^1 = CH_3$	H	$R^{11} = CH_3$	H	$R^{20} = CH_3$	H	H	H	H
4-13	$R^1 = OCH_3$	H	$R^{11} = OCH_3$	H	$R^{20} = OCH_3$	H	H	H	H
4-14	$R^1 = Ph$	H	$R^{11} = Ph$	H	$R^{20} = Ph$	H	H	H	H
4-15	$R^1 = OPh$	H	$R^{11} = OPh$	H	$R^{20} = OPh$	H	H	H	H
4-16	$R^1 = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{11} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{20} = N(C_2H_5)_2$	H	H	H	H
4-17	$R^1 = Cl$	H	$R^{11} = Cl$	H	$R^{20} = Cl$	H	H	H	H
4-18	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{30} = R^{41} = CH_3$
4-19	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{30} = R^{41} = OCH_3$
4-20	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{30} = R^{41} = N(CH_3)_2$
4-21	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{30} = R^{41} = Cl$

【0080】

【化21】

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{18} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{44}$
4-22	H	$R^{10} \sim CH_3$	H	$R^{17} \sim CH_3$	H	$R^{26} \sim CH_3$	H	$R^{34} \sim CH_3$	H
4-23	H	$R^{10} \sim CH_3$	H	$R^{16} \sim CH_3$	H	$R^{26} \sim CH_3$	H	$R^{34} \sim CH_3$	H
4-24	H	H	H	H	H	$R^{26} \sim N(Ph)_2$	H	$R^{34} \sim N(Ph)_2$	H
4-25	H	H	H	H	H	$R^{26} \sim N(Ph)_2$	H	$R^{34} \sim N(Ph)_2$	H
4-26	H	H	H	H	H	$R^{25} = N \left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H	$R^{34} = N \left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H
4-27	H	H	H	H	H	$R^{28} = N \left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H	$R^{33} = N \left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H
4-28	H	H	H	H	H	$R^{25} = N \left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H	$R^{34} = N \left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H
4-29	H	H	H	H	H	$R^{28} = N \left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H	$R^{33} = N \left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^9$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{18}$	$R^{19} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{44}$	
4-30	H	H	H	H	H		$R^{25} = N$	H	$R^{34} = N$ 	H
4-31	H	H	H	H	H		$R^{26} = N$	H	$R^{33} = N$ 	H
4-32	H	H	H	H	H		$R^{25} = N$	H	$R^{34} = N$ 	H
4-33	H	H	H	H	H		$R^{26} = N$	H	$R^{33} = N$ 	H
4-34	H	H	H	H	H		$R^{25} = N$	H	$R^{34} = N$ 	H
4-35	H	H	H	H	H		$R^{26} = N$	H	$R^{33} = N$ 	H
4-36	H	H	H	H	H	$R^{25} = N$ 	$R^{25} = N$	H	$R^{34} = N$ 	H
4-37	H	H	H	H	H	$R^{26} = N$ 	$R^{26} = N$	H	$R^{33} = N$ 	H



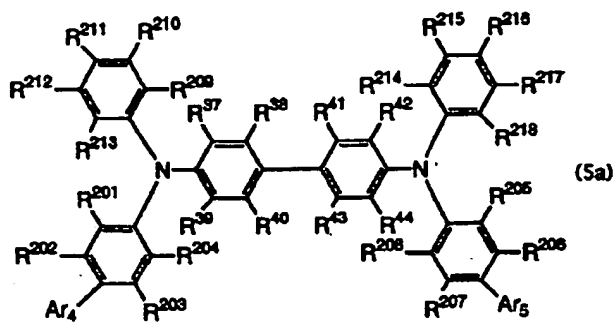
[0082]

化合物 No.	$R^1 \sim R^2$	$R^3 \sim R^4$	$R^5 \sim R^6$	$R^7 \sim R^8$	$R^9 \sim R^{10}$	$R^{11} \sim R^{12}$	$R^{13} \sim R^{14}$	$R^{15} \sim R^{16}$	$R^{17} \sim R^{18}$	$R^{19} \sim R^{20}$	$R^{21} \sim R^{22}$
4-38	H	H	H	H	H	H	H	$R^{19} \sim CH_3$	H	$R^{21} \sim CH_3$	H
4-39	H	H	H	H	H	H	H	$R^{19} \sim CH_3$	H	$R^{21} \sim CH_3$	H
4-40	H	H	H	H	H	H	H	$R^{19} \sim Ph$	H	$R^{21} \sim Ph$	H
4-41	H	H	H	H	H	H	H	$R^{19} \sim N(Ph)_2$	H	$R^{21} \sim N(Ph)_2$	H
4-42	H	H	H	H	H	H	H	$R^{19} \sim OPh$	H	$R^{21} \sim OPh$	H
4-43	H	H	H	H	H	H	H	$R^{19} \sim OCH_3$	H	$R^{21} \sim OCH_3$	H
4-44	H	H	H	H	H	H	H	$R^{19} = N \left( \text{---} \left( \text{---} \right)_2 \right)$	H	$R^{21} = N \left( \text{---} \left( \text{---} \right)_2 \right)$	H
4-45	H	H	H	H	H	H	H	$R^{19} = N \left( \text{---} \text{Ph} \right)$	H	$R^{21} = N \left( \text{---} \text{Ph} \right)$	H
4-46	H	H	H	H	H	H	H	$R^{19} = N \left( \text{---} \text{Ph} \right)$	H	$R^{21} = N \left( \text{---} \text{Ph} \right)$	H
4-47	H	H	H	H	H	H	H	$R^{19} \sim N(CH_3)_2$	H	$R^{21} \sim N(CH_3)_2$	H
4-48	H	H	H	H	H	H	H	$R^{19} \sim Ph$	H	$R^{21} \sim Ph$	H
4-49	H	H	H	H	H	H	H	$R^{19} \sim N(Ph)_2$	H	$R^{21} \sim N(Ph)_2$	H
4-50	H	H	H	H	H	H	H	$R^{19} \sim CH_3$	H	$R^{21} \sim CH_3$	H
4-51	H	H	H	H	H	H	H	$R^{19} \sim CH_3$	H	$R^{21} \sim CH_3$	H
4-52	H	H	H	H	H	H	H	$R^{19} \sim N(Ph)_2$	H	$R^{21} \sim N(Ph)_2$	H

[化23]

(26)

特開平10-233288

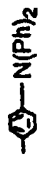



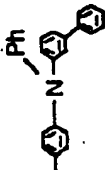
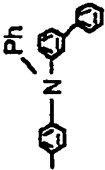



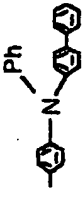
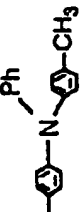
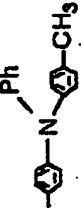






【0083】

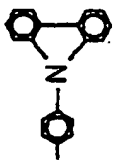





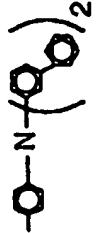
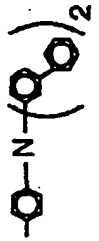
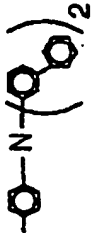
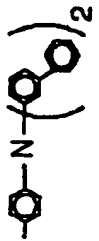
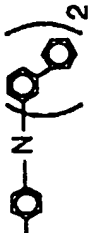

【化24】

[0084]

【化25】

化合物 No.	Ar <sub>1</sub>	Ar <sub>2</sub>	R <sup>201</sup> ~R <sup>204</sup>	R <sup>205</sup> ~R <sup>208</sup>	R <sup>209</sup> ~R <sup>212</sup>	R <sup>213</sup> ~R <sup>216</sup>	R <sup>217</sup> ~R <sup>220</sup>
5-1			H	H	H	H	H
5-2			H	H	H	H	H
5-3			H	H	H	H	H
5-4			H	H	H	H	H
5-5			H	H	H	H	H
5-6			H	H	H	H	H
5-7			H	H	H	H	H
5-8			H	H	H	H	H

化合物 No.	Ar <sub>4</sub>	Ar <sub>5</sub>	R <sup>201</sup> ~R <sup>204</sup>	R <sup>205</sup> ~R <sup>208</sup>	R <sup>209</sup> ~R <sup>212</sup>	R <sup>213</sup> ~R <sup>216</sup>	R <sup>217</sup> ~R <sup>220</sup>
5-9			H	H	H	H	H
5-10			H	H	H	H	H
5-11			H	H	H	H	H
5-12			H	H	H	H	H
5-13			H	H	H	H	H

化合物 No.	Ar <sub>4</sub>	Ar <sub>5</sub>	R <sup>301</sup> ~R <sup>304</sup>	R <sup>305</sup> ~R <sup>308</sup>	R <sup>309</sup> ~R <sup>312</sup>	R <sup>313</sup> ~R <sup>316</sup>	R <sup>317</sup> ~R <sup>320</sup>
5-14			H	H	H	H	H
5-15			H	H	H	H	R <sup>317</sup> , R <sup>318</sup> -CH <sub>3</sub>
5-16			H	H	H	H	R <sup>317</sup> , R <sup>318</sup> -CH <sub>3</sub>
5-17			H	H	R <sup>311</sup> -Ph	R <sup>314</sup> -Ph	H
5-18			H	H	R <sup>311</sup> -Ph	R <sup>314</sup> -Ph	H
5-19			H	H	R <sup>311</sup> -Ph	R <sup>314</sup> -Ph	H

【0086】また、以下の化合物も好ましいものとして挙げられる。

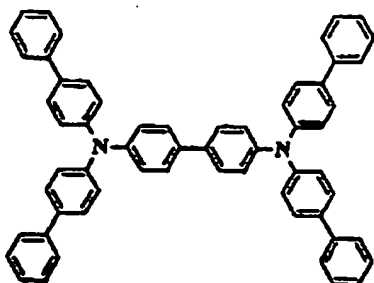
【0087】

【化27】

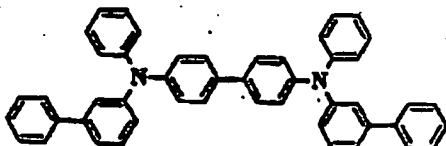
【0088】

【化28】

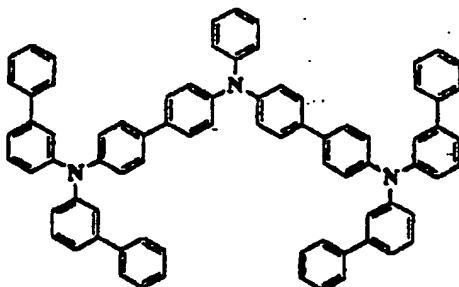
6-1



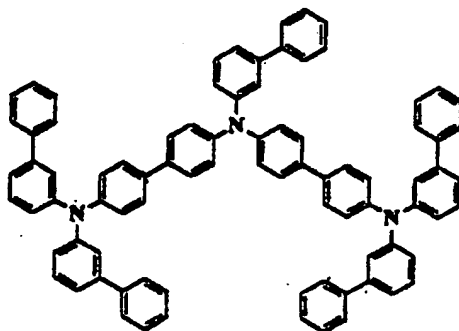
6-2



6-3



6-4



【0089】これらの化合物はEP06509551A（対応特願平7-43564号）等に記載の方法で合成することができる。

【0090】これらの化合物は、1000～2000程度の分子量をもち、融点は200～400℃程度、ガラス転移温度は130～200℃程度である。このため、通常の真空蒸着等により透明で室温以上でも安定なアモルファス状態を形成し、平滑で良好な膜として得られ、しかもそれが長期間に渡って維持される。また、バインダー樹脂を用いることなく、それ自体で薄膜化することができる。

【0091】これらのテトラアリーレンジアミン誘導体は1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0092】本発明において、ホール注入電極上にキノリノラト金属錯体の層を介して設けられるテトラアリーレンジアミン誘導体含有層は、ホール注入および/または輸送性の層、あるいは電子注入輸送性化合物との混合層とした発光層であることが好ましい。

【0093】テトラアリーレンジアミン誘導体含有層がホール注入および/または輸送性の層（すなわちホール注入層、ホール輸送層、ホール注入輸送層）であるとき、この層上には発光層を設けることが好ましく、さらにこの上に電子注入および/または輸送性の層（すなわち電子輸送層、電子注入層、電子注入輸送層）を設けた構成とすればよい。また、発光層に電子注入性の蛍光物質を用いることにより、電子注入および/または輸送性の層を兼ねた発光層としてもよく、このような構成は本発明において好ましいものである。このような電子注入および/または輸送性の層を兼ねた発光層に用いる蛍光物質としてはキノリノラト金属錯体、なかでもアルミニウム錯体、特にトリス（8-キノリノラト）アルミニウムを用いることが好ましい。

【0094】また、テトラアリーレンジアミン誘導体含有層を混合層タイプの発光層とするときは、電子注入輸送性化合物としてキノリノラト金属錯体、なかでもアルミニウム錯体、特にトリス（8-キノリノラト）

アルミニウムを用いることが好ましい。この場合の混合比は、一般に、ホール注入輸送性化合物/電子注入輸送性化合物の重量比が、10/90~90/10、さらには20/80~80/20、特に30/70~70/30程度となるようにすることが好ましい。そしてこの混合層上には電子注入および/または輸送性の層を設けることが好ましく、このような層には電子注入輸送性化合物としてキノリノラト金属錯体、中でもアルミニウム錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを用いることが好ましい。

【0095】上記構成において、電子注入輸送性化合物を含有する層上には、通常電子注入電極が設けられるが、電子注入電極には、仕事関数の小さい材料、好ましくは仕事関数が4eV以下の金属、合金または金属間化合物から構成される。仕事関数が4eVを超えると、電子の注入効率が低下し、ひいては発光効率も低下してくる。仕事関数が4eV以下の電子注入電極膜の構成金属としては、例えば例えば、Li、Na、K等のアルカリ金属、Mg、Ca、Sr、Ba等のアルカリ土類金属、La、Ce等の希土類金属や、Al、In、Ag、Sn、Zn、Zr等が挙げられる。仕事関数が4eV以下の膜の構成合金としては、例えばAg・Mg(Ag:1~20at%)、Al・Li(Li:0.5~12at%)、In・Mg(Mg:50~80at%)、Al・Ca(Ca:5~20at%)等が挙げられる。これらは単独で、あるいは2種以上の組み合わせとして存在してもよく、これらを2種以上組み合わせた場合の混合比は任意である。

【0096】また、電子注入電極は結晶粒が細かいことが好ましく、特に、アモルファス状態であることが好ましい。電子注入電極の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすればよく、1nm以上、好ましくは3nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は3~1000nm、より好ましくは10~1000nm、特に10~500nm程度とすればよい。

【0097】電子注入電極上、つまり有機層と反対側に補助電極層を設けてもよい。この補助電極は、電子注入電極の膜抵抗が高い場合、あるいは最低限電子注入機能を有する程度の膜厚とした場合等にはこれを補うため、また、単純マトリクスの配線電極として用いた場合、電圧降下が少なく、輝度ムラが防止でき、さらに、TFT等を用いたアクティブマトリクスタイプのディスプレイに応用した場合、高速化が可能である。

【0098】補助電極を配線電極として機能させる場合、好ましい比抵抗としては500 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、より好ましくは50 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 、特に30 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、さらには10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である。その下限値としては特に制限されるものではないが、Alの比抵抗である3~4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 程度が挙げられる。このような比抵抗を有する補助電極としては、AlまたはAlおよび遷移金属の合金が好ましく挙げられる。

【0099】補助電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらに100nm以上が好ましい。

【0100】基板材料に特に制限はないが、基板側から発光光を取り出すためには、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、基板には、カラーフィルター膜や蛍光物質を含む蛍光変換フィルター膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0101】カラーフィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機ELの発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0102】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0103】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0104】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0105】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物(サブフタロ等も含む)ナフトロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0106】バインダーは基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィー・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、ITOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0107】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要の無い場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0108】以上においては、キノリノラト金属錯体を含有する層を有するホール注入電極と、電子注入電極との間に設けられる有機化合物層の構成として、ホール注入電極側からテトラアリーレンジアミン誘導体を含有するホール注入および/または輸送性の層を設け、さらにキノリノラト金属錯体を含有する発光層を設ける積層タイプ、およびテトラアリーレンジアミン誘導体とキノリ

ノラト金属錯体との混合層タイプの発光層を設けることについて主として説明してきたが、本発明はこれらに限定されるものではなく、ホール注入電極と、好ましくはテトラアリーレンジアミン誘導体のようなホール注入輸送性化合物を含有する層との間にキノリノラト金属錯体を含有する層を介在させた構成とするものであればその他の構成についてはいずれのものであってもよい。

【0109】このようなその他の構成における有機化合物層に含有させることができる前記以外の有機化合物、あるいは前記の好ましい構成の有機化合物層において併用できる有機化合物としては、以下のものを挙げることができる。

【0110】本発明において、発光層に用いることができる蛍光物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素、クマリンないしその誘導体等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号のテトラアリールエテン誘導体等も挙げられる。

【0111】また、ホール注入性および/または輸送性の層用のホール注入輸送性化合物としては、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報等に記載されている各種有機化合物、例えば式(I)のテトラアリーレンジアミン誘導体以外の芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等が挙げられる。

【0112】また、電子注入性および/または輸送性の層には、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ビリジン誘導体、ヒリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。

【0113】本発明における発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5~100nm程度、より好ましくは5~500nm程度、特に10~300nm、さらには10~200nmとすることが好ましい。

【0114】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10~10倍程度とすればよい。電子もしくはホールの、各々の注入層と輸送層を分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上、特に20nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、より好ましくは100nm程度、輸送層で1000

nm程度、より好ましくは500nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0115】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚みから、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましく、具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特には5~50nmとすることが好ましい。

【0116】本発明において、電子注入電極およびホール注入電極は、蒸着法やスパッタ法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0117】電子注入電極、ホール注入電極は蒸着法等によっても形成できるが、好ましくはスパッタ法、さらにはDCスパッタ法、特にパルススパッタ法により形成することが好ましい。DCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1~10W/cm<sup>2</sup>、特に0.5~7W/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。成膜レートとしては、好ましくは0.1~100nm/min、特に1~30nm/minが好ましい。

【0118】スパッタガスとしては特に限定するものではなく、Ar、He、Ne、Kr、Xe等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。このようなスパッタガスのスパッタ時における圧力としては、通常0.1~20Pa程度でよい。

【0119】ホール注入電極上にキノリノラト金属錯体を含有する層、ホール注入および/または輸送性の層、発光層および電子注入および/または輸送性の層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下(通常、下限値は0.001μm程度である。)の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0120】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10<sup>-3</sup>Pa(10<sup>-5</sup>Torr)以下、より好ましくは10<sup>-4</sup>Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.1~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くすることができる。

【0121】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましいが、予め混合してから蒸着してもよい。またこの他、溶液塗布法(スピンコート、ディップ、キャスト等)、ラングミュア・プロジェクト(LB)法などを用いることもできる。溶液塗布法では、ポリマー等のマトリクス物質中に各化合物を分散させる構成として



もよい。

【0122】これに関連して、本発明における混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧（蒸発温度）が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。

【0123】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動することもできる。印加電圧は、通常、2～20V程度とされる。

【0124】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例1】厚さ100nmのITO透明電極（ホール注入電極）を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥し、UVオゾン洗浄後、蒸着装置の基板ホルダーに固定して、 $1 \times 10^{-6}$  torrまで減圧した。なお、ITOは $\text{In}_2\text{O}_3$ （90モル%）- $\text{SnO}_2$ （10モル%）の組成を有するものである。

【0125】次いで、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）を蒸着速度0.2nm/secで5nmの厚さに蒸着した。

【0126】さらに、N, N, N', N'-テトラキス（-m-ビフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（例示化合物No. 2-1）を蒸着速度2nm/secで80nmの厚さに蒸着し、ホール注入輸送層とした。

【0127】次いで、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを蒸着速度1nm/secで30nmの厚さに蒸着

し、発光層（電子注入輸送層を兼ねる）とした。

【0128】さらに、減圧状態を保ったまま、MgAg（重量比10:1）を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに蒸着し、有機EL素子を得た。これをサンプルNo. 1とする。

【0129】サンプルNo. 1において、ホール注入電極上にトリス（8-キノリノラト）アルミニウムの層を形成しないものとするほかは同様にしてサンプルNo. 2を得た。

【0130】また、ホール注入電極上に形成するトリス（8-キノリノラト）アルミニウムの層の厚さを20nmとするほかは同様にしてサンプルNo. 3を得た。

【0131】さらには、ホール注入電極上にトリス（8-キノリノラト）アルミニウムのかわりに4, 4', 4"-トリス（-N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（MTDATA）の層を40nm厚に形成するほかは同様にしてサンプルNo. 4を得た。

【0132】また、サンプルNo. 1において、ホール注入電極上にトリス（8-キノリノラト）アルミニウムと4, 4', 4"-トリス（-N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（MTDATA）とを60:40の重量比となるように共蒸着して10nmの厚さの層を形成するほかは同様にしてサンプルNo. 5を得た。

【0133】これらのサンプルNo. 1～No. 5に対し、7.5V・10mA/cm<sup>2</sup>の条件で電圧を印加して電流を流し、60℃、N<sub>2</sub>雰囲気中にて、初期輝度300cd/m<sup>2</sup>での輝度の半減期を求めた。結果を表1に示す。

【0134】

【表1】

表 1

サンプル No.	陽極上の層 化合物	厚さ (nm)	寿命 (時間)
1	Alq3	5	2000
2	-	-	500
3	Alq3	20	(発光せず)
4	MTDATA	40	350
5	Alq3(60)+MTDATA(40)	10	1500

【0135】表1から明らかなように、厚さ15nm以下のトリス（8-キノリノラト）アルミニウムを含有する層をホール注入電極上に設けることによって耐熱性が向上し、発光寿命が延びる。

【0136】【実施例2】実施例1のサンプルNo. 1～No. 5の各々において、N, N, N', N'-テトラキス（-m-ビフェニル）-1, 1'-ビフェニル-

4, 4'-ジアミンのホール注入輸送層とトリス（8-キノリノラト）アルミニウムの発光層との積層構成とするかわりに、N, N, N', N'-テトラキス（-m-ビフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンとトリス（8-キノリノラト）アルミニウムとを50:50の重量比となるように共蒸着し、50nm厚の混合層タイプの発光層とし、さらにこの上にトリス（8-

キノリノラト) アルミニウムの電子注入輸送層を30nm厚に蒸着により形成し、この上に電子注入電極を形成するほかは同様にして有機EL素子のサンプルを得た。これらを実施例1のサンプルNo. 1~No. 5に応じサンプルNo. 21~No. 25とする。

【0137】これらのサンプルNo. 21~No. 25に対し、実施例1と同様にして特性を調べた。結果を表2に示す。

【0138】  
【表2】

表 2

サンプル No.	陽極上の層 化合物	層 厚さ (nm)	寿命 (時間)
21	Alq3	5	3000
22	—	—	850
23	Alq3	20	(発光せず)
24	MTDATA	40	800
25	Alq3(60)+MTDATA(40)	10	2500

【0139】表2から明らかなように、厚さ15nm以下のトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを含有する層をホール注入電極上に設けることによって耐熱性が向上し、発光寿命が延びる。

【0140】【実施例3】実施例1のサンプルNo. 1、5において、ホール注入輸送層に、N, N, N', N'-テトラキス(-m-ビフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを用いるかわりに、例示化合物No. 5-2、5-3、5-10、5-12、6-1、6-2、6-3をそれぞれ用いるほかは同様にして有機EL素子のサンプルNo. 31~44を得た。これらのサンプルについて実施例1と同様にして特性を調べたところ、その構成に応じ、実施例1のサンプルNo. 1、5と同等の良好な結果を示した。

【0141】【実施例4】実施例2のサンプルNo. 21、No. 25において、混合層タイプの発光層にN, N, N', N'-テトラキス(-m-ビフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを用いるかわりに、例示化合物No. 5-2、5-3、5-10、5-12、6-1、6-2、6-3をそれぞれ用いるほかは同様にして有機EL素子のサンプルNo. 51~64を得た。これらのサンプルについて実施例1と同様にして特性を調べたところ、その構成に応じ、実施例2のサンプルNo. 21と同等の良好な結果を示した。

【0142】【実施例5】実施例1~4の本発明のサンプルにおいて、透明電極にITOを用いるかわりにIZOを用いたところ、実施例1~4の本発明のサンプルと

同等の良好な結果が得られた。

【0143】なお、IZOは、 $\text{In}_2\text{O}_3$  (95モル%) -  $\text{SnO}_2$  (5モル%) の組成を有するものである。

【0144】【実施例6】実施例1のサンプルNo. 1において、ITO透明電極を所定のパターンに形成し、実施例1のサンプルNo. 1と同様にして発光層等の有機層を形成した。次いで実施例1の電子注入電極を所定のパターンに形成し、その上にガラス封止板を設けて1画素 $300 \times 300 \mu\text{m}$ で、 $256 \times 64$ ドットの有機ELディスプレイを作製した。

【0145】得られた有機ELディスプレイを実施例1と同様な発光条件となるようにマトリクス駆動し、各画素の状態を目視により観察した。このとき用いた駆動回路は、駆動時にはホール注入電極を駆動電源側に接続し、非駆動時にはホール注入電極を接地側に接続する(接地電位となる)ものであった。

【0146】その結果、1/64デューティ駆動で、通算1000時間駆動したが、その間異常発光は確認できなかった。

【0147】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性に優れたキノリノラト金属錯体を用いているので、ホール注入電極とホール注入輸送性化合物を含有する層との密着性が向上するとともに耐熱性が良好し、発光寿命が長くなる。

【0148】また、駆動後の電荷(電子)のチャージ現象を防止し、異常発光を防止することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**